

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 61024559  
PUBLICATION DATE : 03-02-86

APPLICATION DATE : 11-07-84  
APPLICATION NUMBER : 59142172

APPLICANT : NIKKA CHEM IND CO LTD;

INVENTOR : YAMAMOTO NAOKI;

INT.CL. : C07C147/10

TITLE : METHOD OF PURIFYING DIHYDROXYDIPHENYLSULFONE

ABSTRACT : PURPOSE: To obtain the titled compound free from coloring, by recrystallizing colored dihydroxydiphenylsulfone obtained by a reaction between phenol and sulfuric acid in a solvent with a specific composition ratio, treating the crystal with active carbon having a specific structure.

CONSTITUTION: Colored hydroxydiphenylsulfone obtained by reaction between phenol and sulfuric acid is recrystallized by using a mixed solvent of methanol/ water having a blending ratio of =40/60~<95/5, preferably=60/40~<85/15 by weight. The crystal is treated with active carbon having =15~<60 angstrom average pore diameters to give the aimed substance.

USE: An addition agent for plating bath, tanning agent for leather, dyeing auxiliary, or a raw material for agricultural chemicals, etc. A raw material for engineering plastics, element for color photograph, a developer for heat-sensitive recording paper, an additive agent for vesicular recording material.

COPYRIGHT: (C)1986,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁(JP) ⑪ 特許出願公開  
⑫ 公開特許公報(A) 昭61-24559

⑬ Int. Cl.<sup>4</sup>  
C 07 C 147/10

識別記号 庁内整理番号  
7188-4H

⑭ 公開 昭和61年(1986)2月3日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑮ 発明の名称 ジヒドロキシジフェニルスルホンの精製方法

⑯ 特 願 昭59-142172

⑰ 出 願 昭59(1984)7月11日

⑱ 発 明 者 天 谷 繁 信 福井市上北野町後出3番地  
⑲ 発 明 者 池 田 福 次 武生市八幡2丁目99番地82の1  
⑳ 発 明 者 小 嶋 無 二 雄 福井県坂井郡芦原町河間14番地25  
㉑ 発 明 者 山 本 直 樹 福井市文京3丁目1番14号  
㉒ 出 願 人 日華化学工業株式会社 福井市文京4丁目23番1号  
㉓ 代 理 人 弁理士 青 木 朗 外4名

明 細 書

1. 発明の名称

ジヒドロキシジフェニルスルホンの  
精製方法

2. 特許請求の範囲

1. フェノールと硫酸の反応によって得られる  
着色したジヒドロキシジフェニルスルホンを、

(1) メタノール/水の混合比(重量比)が  
40/60 以上95/5 未満である混合溶媒を用  
いて再結晶すること、および

(2) 平均細孔直径が15オングストローム以上  
60オングストローム未満である活性炭で処理す  
ること、

の2工程によって脱色することを特徴とする、ジ  
ヒドロキシジフェニルスルホンの精製方法。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの  
精製方法に関するものである。さらに詳しくは、  
本発明は、フェノールと硫酸の反応によって得ら

れる着色したジヒドロキシジフェニルスルホンか  
ら着色のないジヒドロキシジフェニルスルホン  
を得るための精製方法に関するものである。

従来の技術

ジヒドロキシジフェニルスルホンは、従来から、  
めっき浴の添加剤、皮革なめし剤、染色助剤、フ  
ェノール樹脂の硬化促進剤、難燃剤、農薬などの  
原料として広く用いられてきたが、さらに近年に  
なるとポリカーボネート、ポリエステル、ポリエ  
ーテルスルホンなどエンジニアリングプラスチッ  
クの原料、カラー写真エレメント、写真コンド  
スト増強剤の原料、感熱記録紙の顔色剤、ペシキ  
ャー記録材料の添加剤などとして用いられるよう  
になってきた。そして、このような用途において  
は、ジヒドロキシジフェニルスルホンの着色が極  
めて少ないことが要求され、従来精製品とされて  
いたジヒドロキシジフェニルスルホンでも要求を  
満たすことができなくなっている。

発明が解決しようとする問題点

着色の少ないジヒドロキシジフェニルスルホン

を得るために従来から種々の方法が提案されている。たとえば、特公昭38-5274号公報には脱色炭素で処理する方法が述べられているが、その溶液はなお薄桃色に着色している。特公昭42-3005号公報には、脂肪族高級アルコールを用いて120℃以上の熱水溶液から有色不純物を抽出除去する方法が記載されているが、120℃以上で水相とアルコール相を分離することは工業的に有利には実施しがたい。また、特公昭47-20223号公報には、化学量論的比量のフェノールと硫酸を130～170℃で反応せしめ、かつベンゼンを加えて生成する水を共沸除去する方法が述べられているが、この方法によって得られるジヒドロキシジフェニルスルホンはおもに褐色に着色しており、満足すべき色相とは言えない。特公昭55-37550号公報には、反応生成物をフェノール水溶液に溶解し、2層に分液することによって着色原因たる油状不純物を含む下層を分離除去する方法が述べられているが、この方法では精製品を含む上層へのフェノールの混入が避け

られず、そのフェノールが新たな着色の原因となるという問題がある。特開昭57-77665号公報には着色物質を含むジヒドロキシジフェニルスルホンを溶剤に溶解し、還元剤を加えて脱色する方法が、また特開昭57-77666号公報にはアルカリ水溶液に溶解し、無機過酸化物を用いて処理する方法が述べられている。しかし、これらの方法でも十分色相の良好な精製品は得られない上に着色不純物は単に還元または酸化を受けて無色の状態になっているに過ぎないため、長期間のまたは過酷な条件下での使用によって再び着色することがある。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者等は、これらの従来技術の欠点がなく、工業的に有利に実施し得る、着色のないジヒドロキシジフェニルスルホンを得るための精製法を種々検討した結果、フェノールと硫酸の反応によって得られる着色したジヒドロキシジフェニルスルホンを、特定組成のメタノール/水混合溶液で再結晶する工程及び特定構造の活性炭で処理する工

程を組合せた処理を行なうことにより、着色不純物が除去されることを見出し、本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、フェノールと硫酸の反応によって得られる着色したジヒドロキシジフェニルスルホンを、

- (1) メタノール/水の混合比(重量比)が40/60以上95/5未満である混合溶液を用いて再結晶すること、および
- (2) 平均細孔直径が15オングストローム以上60オングストローム未満である活性炭で処理すること、

の2工程によって脱色することとを特徴とするジヒドロキシジフェニルスルホンの精製方法を提供するものである。

本発明において用いられる着色したジヒドロキシジフェニルスルホンは、フェノールと硫酸を反応させることによって得られる。例えば、反応槽にフェノールを仕込み、次いで当量の硫酸を加えて攪拌下に加熱し、生成する水と溜去しつつ反応

させる。このとき、少量のフェノールも共沸により溜出するので、あらかじめやや過剰量のフェノールを仕込むか、溜出した水相とフェノール相を分離し、フェノール相を反応槽に送りかえすか、あるいは溜出量と同量のフェノールを新たに反応槽に追加してもよい。反応を促進するために、水と共沸するo-ジクロルベンゼン等の有機溶媒を添加してもよいし、また反応系を僅かに減圧にして水の溜出をはやめることもできる。反応が終了したのち、熱いうちに反応槽から反応混合物を取り出して冷却すると、赤褐色塊状のジヒドロキシジフェニルスルホンが得られる。

着色したジヒドロキシジフェニルスルホンは、メタノール/水混合溶液で再結晶したのち、活性炭処理を行なってもよいし、逆に活性炭処理を行なったのちメタノール/水混合溶液で再結晶してもよい。通常の場合、この2工程の処理だけで充分着色のないジヒドロキシジフェニルスルホンを得ることができるが、必要ならばさらにメタノール/水混合溶液による再結晶または活性炭処理を

行なってもよい。この場合、処理の順序は任意に選ぶことができ、例えば、メタノール/水混合溶媒による再結晶を2回くりかえしたのち、活性炭処理を行なってもよいし、あるいは活性炭処理の後にメタノール/水混合溶媒による再結晶を行ない、さらに活性炭処理することもある。全く意外なことには、メタノール/水混合溶媒による再結晶または活性炭処理の一方だけを何回くりかえしてもジヒドロキシジフェニルスルホンの着色をある程度以上に少なくすることは不可能であり、メタノール/水混合溶媒による再結晶と活性炭処理を組合せて行なったときのみ着色のないジヒドロキシジフェニルスルホンが得られる。

再結晶に用いるメタノール/水混合溶媒の組成は、メタノール/水の重量比で40/60以上95/5未満、好ましくは50/50以上90/10未満、さらに好ましくは60/40以上85/15未満である。メタノール/水の重量比が95/5以上では、着色物が充分除去されなくなる上に、加熱時と冷却時の溶媒へのジヒドロキシジフェニル

スルホンの溶解度の差が小さくなるので、再結晶の溶媒としても適当でない。また、メタノール/水の重量比が40/60未満の場合は、着色物の除去が充分でない。再結晶は、メタノール/水混合溶媒に加熱時の溶解量に相当する着色したジヒドロキシジフェニルスルホンを加えて加熱溶解したのち冷却し、析出した結晶を分別することによって行なうことができる。母液中のメタノールおよびジヒドロキシジフェニルスルホンは回収して再使用することができる。

また使用する活性炭の細孔の平均直径は15オングストローム以上60オングストローム未満、好ましくは20オングストローム以上50オングストローム未満である。平均細孔粒径が15オングストローム未満の場合も60オングストローム以上の場合も着色物が充分に除去されない。着色したジヒドロキシジフェニルスルホンの活性炭処理は、任意の形態で行なうことができる。例えば、着色したジヒドロキシジフェニルスルホンを当量またはやや過剰量の水酸化アルカリを含有する水

に溶解し、活性炭を加えて攪拌したのち活性炭を分別し、母液に酸を加えて中和することによって、ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出させることができる。また、着色したジヒドロキシジフェニルスルホンを高温で溶媒に溶解し、活性炭を加えて攪拌したのち活性炭を分別し、母液を冷却してジヒドロキシジフェニルスルホンを析出させてもよい。あるいは、着色したジヒドロキシジフェニルスルホンを常温で溶媒に溶解し、同様に活性炭処理および分別を行ったのち、母液中の溶媒の一部を留去することによって、ジヒドロキシジフェニルスルホンを析出させることもできる。

#### 実施例

以下、実施例により本発明を更に説明する。なお、実施例中の吸光度とハーゼン色数は、下記の方法によって測定した値である。

##### (1) 吸光度

ジヒドロキシジフェニルスルホンの20gメタノール溶液を調製し、光路長10mmのセルで、(株)島津製作所製デジタル分光光度計

UV-150-02形を用い4.20mmにおける吸光度を測定した。

##### (2) ハーゼン色数

ジヒドロキシジフェニルスルホンの10gアセトン溶液を調製し、JIS K-4101に示された標準液と比較することによりハーゼン色数を求めた。

##### 実施例1

フェノール1900gと98%硫酸1000gを5Lのガラス製反応器に仕込み、生成する水を留去しつつ、160℃で3時間、170℃で2時間、さらに180℃で2時間反応させた。反応混合物をとり出し、放冷して、赤褐色塊状のジヒドロキシジフェニルスルホンを得た(以下、これを粗製ジヒドロキシジフェニルスルホンと呼ぶ)。このものの吸光度は1.253であった。

2Lのフラスコ中で、水716gに水酸化ナトリウム84gを溶解し、この溶液に上記の粗製ジヒドロキシジフェニルスルホン250gを加えたところ、均一に溶解して褐色の溶液となった。こ

の溶液に平均細孔直径39オングストロームの活性炭12.5gを加えて1時間攪拌したのち活性炭を分別したところ、淡紅色の伊液が得られた。この伊液にpHが7になるまで塩酸を加え、析出した結晶を分別乾燥したところ、205gのジヒドロキシジフェニルスルホンが得られた。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は0.138であった。

上記の活性炭処理を行なったジヒドロキシジフェニルスルホン130gを500mlのフラスコ中でメタノール70gと水30gからなる混合溶液に加えて加熱還流したところ、完全に溶解した。攪拌しつつ室温まで冷却すると結晶が析出し、この結晶を分別乾燥すると、70gのジヒドロキシジフェニルスルホンが得られた。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は0.007であった。

#### 実施例2

実施例1と同様にして合成した粗製ジヒドロキシジフェニルスルホン1200gをメタノール

640gと水160gよりなる混合溶液に加え、加熱して均一に溶解せしめた。攪拌しつつ室温まで冷却すると結晶が析出し、この結晶を分別乾燥すると585gのジヒドロキシジフェニルスルホンが得られた。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は0.152であった。

上記のメタノール/水混合溶液で再結晶したジヒドロキシジフェニルスルホン166gをメタノール120gと水280gよりなる混合溶液に加え、加熱して溶解せしめ、さらにこの溶液に平均細孔直径24オングストロームの活性炭5gを加え、加熱還流させながら1時間攪拌した。この混合液より活性炭を分別し、伊液を冷却すると結晶が析出した。この結晶をさらに分別乾燥して、145gのジヒドロキシジフェニルスルホンを得た。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は0.005であった。

#### 実施例3～10、比較例1～4

実施例1と同様にして粗製ジヒドロキシジフェニルスルホンを合成した。この粗製ジヒドロキシ

ジフェニルスルホンの吸光度は1.247、ハーゼン色数は450であった。

この粗製ジヒドロキシジフェニルスルホン2400gをイソプロパノール2000gと水3600gよりなる混合溶液中に加熱して溶解した。この溶液に平均細孔直径39オングストロームの活性炭160gを加え、加熱還流下に2時間攪拌したのち、活性炭を分別した。この伊液から、イソプロパノールと水の共沸混合物を溜去することによってジヒドロキシジフェニルスルホンの結晶を析出せしめ、この結晶を分別乾燥して2050gのジヒドロキシジフェニルスルホンを得た。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は0.031、ハーゼン色数は50であった。

この活性炭処理を行なったジヒドロキシジフェニルスルホンを、種々の組成の混合溶液に、その溶液の加熱還流時にほぼ飽和状態になるように溶解したのち、溶液を冷却し、析出した結晶を分別することにより再結晶を行なった。伊別したジヒドロキシジフェニルスルホンを乾燥したのち、吸

光度とハーゼン色数を測定した。第1表に実施例3～10及び比較例1～4の溶液組成、吸光度及びハーゼン色数を示す。

第1表

	溶液組成 (重量比)	吸光度	ハーゼン色数
実施例3	メタノール/水 (94/6)	0.006	5
4	メタノール/水 (90/10)	0.005	5
5	メタノール/水 (85/15)	0.004	0
6	メタノール/水 (80/20)	0.003	0
7	メタノール/水 (70/30)	0.003	0
8	メタノール/水 (60/40)	0.004	5
9	メタノール/水 (50/50)	0.005	5
10	メタノール/水 (40/60)	0.006	5
比較例1	メタノール/水 (100/0)	0.011	10
2	メタノール/水 (30/70)	0.012	15
3	メタノール/水 (10/90)	0.020	25
4	イソプロパノール/水 (70/30)	0.014	20

実施例11～12、比較例5～6

実施例1と同様にして合成した粗製ジヒドロキシジフェニルスルホン2400gをメタノール1080gと水720gよりなる混合溶媒に加えて加熱溶解し、さらに攪拌下に冷却して、析出した結晶を別乾燥したところ、1420gのジヒドロキシジフェニルスルホンが得られた。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は0.178であった。

上記のメタノール/水混合溶媒で再結晶したジヒドロキシジフェニルスルホン166gをメタノール120gと水280gよりなる混合溶媒に加え、加熱して溶解せしめ、さらにこの溶液に粒々の異なる平均細孔直径を有する活性炭各5gを加え、加熱還流させながら1時間攪拌した。この混合液より活性炭を別し、母液を冷却すると結晶が析出した。この結晶をさらに別乾燥して得られたジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度を測定した。第2表に実施例11～12及び比較例5～6で使用した活性炭の平均細孔直径および得

られたジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度を示す。

第2表

	平均細孔直径	吸光度
実施例11	20オングストローム	0.007
12	35オングストローム	0.005
比較例5	12オングストローム	0.018
6	80オングストローム	0.015

#### 比較例7

実施例1と同様にして合成した吸光度1.250の粗製ジヒドロキシジフェニルスルホン550gをメタノール300gと水129gよりなる混合溶媒に加えて加熱溶解し、そのまま攪拌下に室温まで冷却して、析出した結晶を別乾燥した。300gのジヒドロキシジフェニルスルホンが得

られ、その吸光度は0.145であった。

このジヒドロキシジフェニルスルホン250gをメタノール140gと水60gよりなる混合溶媒を用いて同様に再結晶し、138gのジヒドロキシジフェニルスルホンを得た。このものの吸光度は0.115であった。

さらに、このジヒドロキシジフェニルスルホン100gをメタノール55gと水24gよりなる混合溶媒を用いて同様に再結晶を行ない、52gのジヒドロキシジフェニルスルホンを得た。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は0.111であった。

#### 比較例8

比較例7で用いたのと同じ粗製ジヒドロキシジフェニルスルホン250gを10重量%の水酸化ナトリウム水溶液840gに溶解し、これに平均細孔直径35オングストロームの活性炭125gを加えて室温で1時間攪拌した。その後、活性炭を別し、得られた母液を濃塩酸を用いて中和した。析出した結晶を別乾燥し、213gのジヒ

ドロキシジフェニルスルホンを得た。このものの吸光度は0.138であった。

このジヒドロキシジフェニルスルホン200gを10重量%の水酸化ナトリウム水溶液672gに溶解し、上記の活性炭100gを加えて室温で1時間攪拌した。活性炭を別し、母液を濃塩酸を用いて中和し、析出した結晶を別乾燥し、180gのジヒドロキシジフェニルスルホンを得た。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は0.031であった。

さらに、このジヒドロキシジフェニルスルホン160gと10重量%の水酸化ナトリウム水溶液538gと上記の活性炭80gを用いて、同様に活性炭処理を行ない、濃塩酸を用いて中和析出せしめた。145gのジヒドロキシジフェニルスルホンが得られ、その吸光度は0.020であった。

#### 比較例9

比較例7で用いたのと同じ粗製ジヒドロキシジフェニルスルホン100gを、50℃に加熱した2%水酸化ナトリウム水溶液1000gに投入し、

攪拌しつつ溶解したのち、亜二チオン酸ナトリウムを0.5 g 加え、さらに50℃に温度を保ち、10分間攪拌し、脱色を行なった。脱色後、脱色液を硫酸で $\text{pH}=4$ に中和し、冷却後析出した結晶を伊別し、乾燥した。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は0.834であり、ヘーゼン色数は350であった。

#### 比較例10

比較例7で用いたのと同じ粗製ジヒドロキシジフェニルスルホン100 gを、50℃に加熱した2 g水酸化ナトリウム水溶液1000 gに投入し、攪拌しつつ溶解したのち、35 g過酸化水素を2 g 加え、さらに80℃に昇温し、この温度で20分間攪拌し、脱色した。脱色後、脱色液を硫酸で $\text{pH}=4$ に中和し、冷却後析出した結晶を伊別し、乾燥した。このジヒドロキシジフェニルスルホンの吸光度は1.076であり、ヘーゼン色数は400であった。